

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-213014

(43)Date of publication of application : 30.07.2003

(51)Int.Cl.

C08J 5/18  
B29C 41/04  
C08G 73/10  
C08K 3/04  
C08K 5/34  
C08L 79/08  
G03G 15/01  
G03G 15/16  
// B29K 79:00  
B29L 23:00

(21)Application number : 2002-008576

(71)Applicant : GUNZE LTD

(22)Date of filing : 17.01.2002

(72)Inventor : KURAOKA TAKASHI

(54) TUBULAR FILM OF SEMICONDUCTIVE WHOLLY AROMATIC POLYIMIDE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a tubular film of a semiconductive wholly aromatic polyimide especially having a flexing resistance and a repeated withstand voltage test (stable electrical resistance after the repeated charging and destaticizing treatments).

SOLUTION: The tubular film of a semiconductive wholly aromatic polyimide has a stress crack durability of  $\geq 4,000$  times at a flexing angle of  $135^\circ$  and a surface resistivity change by the repeated application of voltage of  $\leq 1.0$  digit. The effective process for the production of the film comprises the use of a precursor solution composed mainly of a precursor of the wholly aromatic polyimide, a conductive carbon black and a basic organic compound of  $pK_b \geq 5$  as a forming dope, the forming of the dope in a rotating metallic cylinder heated at  $100-200^\circ \text{C}$  and the heating of the formed product at  $280-460^\circ \text{C}$ . The film is usable e.g. as an intermediate image-transfer belt of a color copying machine.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-213014  
(P 2 0 0 3 - 2 1 3 0 1 4 A)  
(43) 公開日 平成15年 7 月30日 (2003. 7. 30)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード	(参考)
C08J 5/18	CFG	C08J 5/18	CFG	2H030
B29C 41/04		B29C 41/04		2H200
C08G 73/10		C08G 73/10		4F071
C08K 3/04		C08K 3/04		4F205
5/34		5/34		4J002
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願2002-8576 (P 2002-8576)	(71) 出願人	000001339 グンゼ株式会社 京都府綾部市青野町膳所 1 番地
(22) 出願日	平成14年 1 月17日 (2002. 1. 17)	(72) 発明者	鞍岡 隆志 滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株 式会社研究開発部内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルムとその製造方法

(57) 【要約】

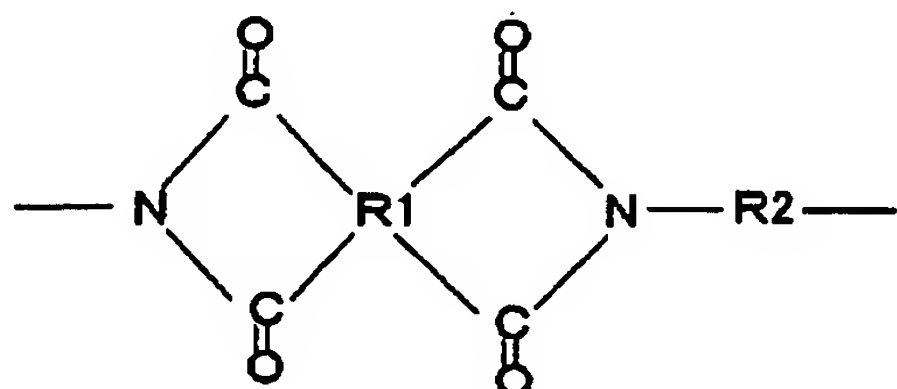
【課題】 特に耐屈曲性と反復耐電圧性（帯電と除電の反復による安定した電気抵抗）を有する半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルムの提供。

【解決手段】 屈折角度 1 3 5 度におけるストレスクラックが 4 0 0 0 回以上で且つ反復電圧印加に対する表面抵抗率の変化が 1 . 0 桁以下であることを特徴とする半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルム。該フィルムは、全芳香族ポリイミドの前駆体と導電性カーボンブラックと p K b ≧ 5 の塩基性有機化合物とを主成分とする前駆体溶液を成形原液として、これを金属製円筒体内で回転しながら 1 0 0 ~ 2 0 0 ℃ で加熱して成形した後、別途 2 8 0 ~ 4 6 0 ℃ で加熱する方法が有効である。該フィルムは例えばカラー複写機の間転写用ベルト部材として使用。

## 【特許請求の範囲】

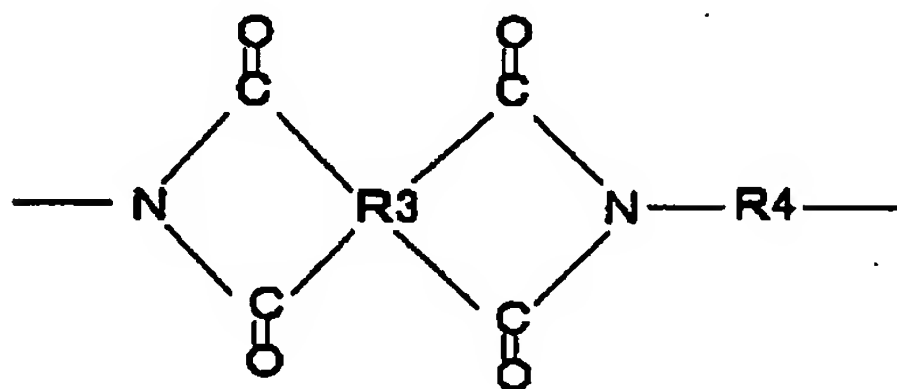
【請求項 1】 屈折角度 135 度におけるストレスクラック（耐屈曲性）が 4000 回以上で、且つ反復電圧印加に対する表面抵抗率の変化（反復耐電圧性）が 1.0 桁以下であることを特徴とする半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルム。

【請求項 2】 前記全芳香族ポリイミドが下記一般式 1【化 1】



（但し R1 はフェニル基、又はジ（ビ）フェニル基、R2 は 2 個のフェニル基が酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、カルボニル基又はメチレン基で結合されたジフェニル基）又は下記一般式 2

【化 2】



（但し R3、R4 はフェニル基、又はジ（ビ）フェニル基）で示す構造を繰返し単位としてなる請求項 1 に記載の半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルム。

【請求項 3】 全芳香族ポリイミドの前駆体と導電性カーボンブラックと pKb ≥ 5 の塩基性有機化合物とを主成分とする前駆体溶液を成形原液として、これを金属製円筒体内で回転しながら、100～200℃で加熱して成形した後、別途 280～460℃で加熱することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルムの製造方法。

【請求項 4】 前記 pKb ≥ 5 の塩基性有機化合物が、pKb が 6～10 のヘテロ窒素原子 1 個を含む 6 員環芳香族複素環化合物又はヘテロ窒素原子 2 個を含む 5 員環芳香族複素環化合物である請求項 3 に記載の半導電性全芳香族ポリイミド系無端管状フィルムの製造方法。

【請求項 5】 前記半導電性全芳香族ポリイミド系無端管状フィルムからなるカラー複写機の間転写用ベルト。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特に耐屈曲性と反復耐電圧性において、大きく改善された半導電性全芳香族ポリイミド系無端管状フィルムとその製造方法に関する。該フィルムは、例えばカラー複写機の間転写用ベ

ルトとして有効である。

## 【0002】

【従来の技術】 半導電性ポリイミド系管状フィルムが、その卓越した耐熱性、機械的強度、耐薬品性等を有することから、例えばカラー複写機の間転写用ベルトとして使用されていることについては良く知られ、実用もされている。そして、その実用の中で更なる改良（特に耐屈曲性、電気抵抗安定性）も必要になり、その改良に関する特許文献も多く見られる。この耐屈曲性の改良は、ポリイミド自身（構造）を変えることにより行われ、電気抵抗安定性（主としてバラツキ、印加電圧に対する変化、温度・湿度の環境に対する変化）の改良は、半導電化を行う導電性カーボンブラックの種類を変えることにより行われているのが一般的である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記ポリイミド自身を変えたとか、導電性カーボンブラックの種類を変えることによる耐屈曲性とか、電気抵抗安定性の改良には限界があることも判ってきている。これは、より一層の改善を求められている現状でより明白になり、強く改善が求められているところである。尚、半導電性ポリイミド系管状フィルムの耐屈曲性、例えば 135 度の角度での折曲げでクラック（ベルト回転で使用する場合は、特に両サイドに集中して発生する）が入らない回数の現状レベルは、せいぜい 2000～3000 回程度で、これも導電性カーボンブラックが含有されていることにも原因がある。一方、電気抵抗安定性に関しては、一応は問題のないレベルには達してはいるが、他に（最近特に問題視され出した）電圧を反復して印加（帯電器と徐電器による帯電と除電の繰返し）した場合の電気抵抗率の安定性がどうかということである。中間転写用ベルトの場合は常に帯電と除電が繰返されるが、そのことで電気抵抗率が経時変化すれば、当然画質に影響することは避けられない。現状の該ベルトでは、2 桁も変化（一般に表面抵抗は低下、体積抵抗は殆ど変化しないか僅少上昇傾向）するものもあることが判っている。

【0004】 前記管状フィルムが、カラー複写機の間転写用ベルトとして使用されるか否かに係わらず、ベルト状で、しかも帯電と除電との繰返しで使用される場合は、耐屈曲性は勿論、反復印加電圧に対する電気抵抗の経時変化の改善は、より一層重要になってきた。そこで本発明者等は、この 2 つを主たる課題として、更なる改善すべき鋭意検討を重ねて来た。その結果、下記解決手段を見出し本発明に到達した。

## 【0005】

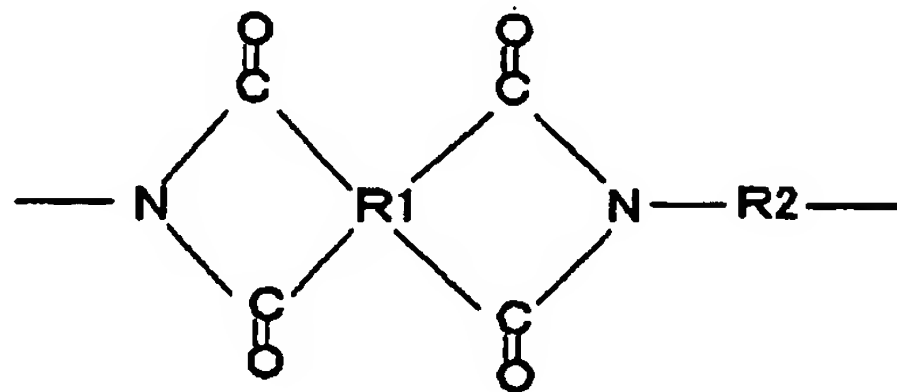
【課題を解決するための手段】 即ち本発明は、請求項 1 に記載するもので、それは屈折角度 135 度におけるストレスクラックが 4000 回以上で、且つ反復電圧印加に対する表面抵抗率の変化が 1.0 桁以下であることを特徴とする半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルム

である。ここで反復電圧印加に対する表面抵抗率の変化を“反復耐電圧性”、屈折角度 1 3 5 度におけるストレスクラックを“耐屈曲性”と以下略称する。

【0 0 0 6】そして、前記課題をより好ましく達成する発明として、請求項 2 が提供されるが、これはマトリックス樹脂として使用される全芳香族ポリイミド系樹脂についてのもので、これは次の一般式 1 又は一般式 2 で示される。

【0 0 0 7】

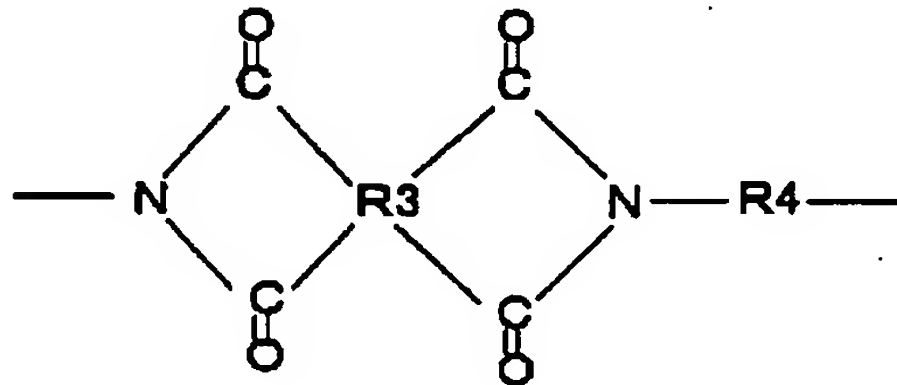
【化 3】



但し R 1 はフェニル基、又はジ ( ビ ) フェニル基、R 2 は 2 個のフェニル基が酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、カルボニル基又はメチレン基で結合されたジフェニル基のいずれかである。

【0 0 0 8】

【化 4】



但し R 3、R 4 はフェニル基、ジ ( ビ ) フェニル基のいずれかである。

【0 0 0 9】又、半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルムを製造する発明として請求項 3 が提供され、そして請求項 4 では、前記半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルムの用途を提供する。以下本各発明を、次の実施形態で順次詳述する。

【0 0 1 0】

【発明の実施の形態】まず、本発明の対象が半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルム（以下半導電 P I フィルムと呼ぶ）である。ここで半導電性は、電気抵抗によって示され、その領域は表面抵抗率で  $10^2 \sim 10^{14} \Omega/\square$ （体積抵抗率で  $10^1 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ ）を言う。そしてマトリックス樹脂としての全芳香族ポリイミド系樹脂（以下 P I 系樹脂と呼ぶ）は、イミド基が芳香族基と直結してこれを繰返し単位として高分子を形成する単独又は共重合ポリマ、更にはこれらポリマの中でのブレンドポリマである。就中より優れた耐屈曲性と（下記）反復電圧性との発現は、請求項 2 で提供する一般式 1 又は一般式 2 で示す構造を繰返し単位とするポリマで

ある。これらの具体的構造については、後述する製造法の中で説明する。

【0 0 1 1】しかし、前記半導電 P I フィルムにあっては、耐屈曲性が 4 0 0 0 回以上、好ましくは 4 5 0 0 回、更には 5 0 0 0 回以上の耐屈曲性を有するものである必要がある。これにより、従来から問題になっていた、ベルト回転によって誘発される両端面での集中的クラックが大きく改善され、又より小さいロール（例えば現行のロール径の半分）での回転も円滑に、且つ長期間に渡り安心して回転駆動を続けることができるというものである。尚、耐屈曲性は、その屈曲角度が変われば当然、その回数も変わる。本発明では、後記するように J I S に従って評価したものをもって特定した。

【0 0 1 2】更に、前記電気抵抗率（表面抵抗率）に関しても、特に反復耐電圧性の変化が 1. 0 桁以下、好ましくは 0. 7 桁、更には 0. 5 桁以下にあるものに特定される。ここで反復耐電圧性は、前記の通りであるが、更に具体的には、帯電器と徐電器に（積極的に）一定電流を印加（通電）して、帯電と徐電とを反復する場合（これは、例えば中間転写ベルト方式でカラー複写を行う場合に、回転する該ベルトに対して行われている）に、表面抵抗率が経時的に変化（一般に低下して行くので、帯電電荷量は低下する）して行くかどうかである。従来は前記するようにバラツキとか、環境変化とか、印加電圧に対する変化が条件となっていたが、カラー画質（ディテール部分の再現とか、濃度とか、コントラストとか）に関して、極めて高い要求に対して新たに必要になった特性で、これが 1. 0 桁を越えるように変化すると例えばトナー画質が低下し始め問題領域に入っていくようになる。尚、反復耐電圧性においては、体積抵抗率に比較して、表面抵抗率の方の変化が大きい。これが、表面抵抗率の変化で特定づけた理由である。

【0 0 1 3】尚、半導電 P I フィルムの管状は、（繋ぎ目なし）無端管状であることが好ましく、その厚さは、より高い耐久性を有することからより薄くすることもできるが、一般には  $50 \sim 110 \mu\text{m}$  のものが使われる。そして大きさは（直径、幅）使用形態により種々であり、直径  $150 \sim 800 \text{mm}$  の範囲といったところである。

【0 0 1 4】次に、前記各特性を有してなる半導電 P I フィルムの製造方法について説明する。前記特性を有する半導電 P I フィルムが得られれば、その製造手段については特に制限するものはないが、好ましく製造できる方法を中心に説明する。

【0 0 1 5】好ましい製造方法は、請求項 3 で提供するものである。つまり全芳香族ポリイミド（以下 P I 樹脂）の前駆体と導電性カーボンプラック（以下 C B 粉体）と  $\text{pKb} \geq 5$  の塩基性有機化合物とを主成分とする半導電性前駆体溶液を金属製円筒体内で回転成形した後、 $280 \sim 450^\circ\text{C}$  で加熱するものである。



【0016】そこで、成形原料となるPI樹脂の前駆体、CB粉体及び $pK_b \geq 5$ の塩基性有機化合物から説明する。まず前記PI樹脂の前駆体であるが、これはPI樹脂がイミド閉環していない樹脂で、一般にポリアミド酸（ポリアミック酸）（以下PA酸）と呼ばれている。これが用いられるのは、一般にPI樹脂自身は有機極性溶媒（一般に使用される非プロトン系の有機極性溶媒）に溶解しないが、このPA酸は溶解するからである。その合成は次のように行われる。芳香族二酸無水物と芳香族ジアミンとの等モル量を有機極性溶媒中で常温以下の温度で反応させる。常温以上の温度ではイミド化反応まで進行し溶液状態で得られなくなるからであるが、その状態は、該溶媒に溶解する範囲内であれば、若干のイミド化は許容される。ここで、芳香族二酸無水物と芳香族ジアミンの具体的例であるが、PI樹脂として好ましく選ばれるものとして提供する請求項2に対応して示すと次の通りである。

【0017】まず前記一般式1において、R1に対応するものが芳香族二酸無水物であり、これには、ピロメリット酸二無水物、3,3'-, 4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物が例示できる。一方、R2に対応するものが芳香族ジアミンであり、これには3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノベンゾペノン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホンが例示できる。これらは一般には適宜各一種が組み合わされるが、いずれか一方又は両方が二種使われても良い、勿論これら列挙する以外の芳香族二酸無水物又は芳香族ジアミンの少量が併用されても良い。

【0018】そして前記一般式2においては、R3が芳香族二酸無水物であり、これにはピロメリット酸二無水物、3,3'-, 4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物が例示できる。一方、R4に対応するものが芳香族ジアミンであり、これにはp-フェニレンジアミン、p-アミノベンジルアミン、4,4'-ジフェニルジアミンが例示できる。これらは一般には適宜各1種が組み合わされるが、いずれか一方又は両方が2種使われても良い、勿論これら列挙する以外の芳香族二酸無水物又は芳香族ジアミンの少量が併用されても良い。

【0019】そしてCB粉体は、前記PA酸に混合分散することによって、最終得られるPIフィルムに半導電性を付与する導電材の一種と言うものであるが、これが選ばれるのは他の導電材よりも、前記PA酸との混合分散性（親和的）が良く、回転成形性とか、 $pK_b \geq 5$ の塩基性有機化合物の作用が疎外されるようなことなく、小さいバラツキで、安定した電気抵抗が得やすいからである。

【0020】前記CB粉体一般に知られているものの中から適宜選択されるが、その種類としては製造原料（天然ガス、アセチレンガス、コールタール等）と製造条件（燃焼条件）とによって種々の物性（電気抵抗、揮発分、比表面積、粒径、pH値、DBP吸油量等）を有することから、これらの物性をもとに種別化されている。例えばPA酸との混合分散性から見れば、pH値の低い揮発分の多いものが好ましいが、より少量の混合分散をもって、所望する電気抵抗値（半導電性）を得ようとするならばストラクチャーの発達した導電指標の高いもの（これはアセチレンガスを原料として製造して得たCB粉体に多い）が良い。

【0021】そして $pK_b \geq 5$ の塩基性有機化合物については次の通りである。まず $pK_b$ の意味であるが、これは一般に用いられる、塩基性有機化合物の電離的解離度を示す電離指数である。つまりその化合物の有する電離定数 $K_b$ の逆数の対数値として求められる。この数値は最大14までであり、大きい程塩基性としての作用は小さくなる。この塩基性有機化合物の中でも $pK_b \geq 5$ 以上、好ましくは6~10の弱塩基性サイドが選ばれる。これの添加によって、前記優れた耐屈曲性と反復耐電圧性とが得られるようになるが、その作用機構についてはよく判らない。

【0022】具体的に前記塩基性有機化合物としては、次のものが例示できる。アニリン、N-メチルアニリン、N,N'-ジメチルアニリン、o, m, p位いずれかのメチル置換アニリン、o, m, p位のいずれかのヒドロキシ置換アニリン等のアニリン系化合物に代表される1~3級の芳香族アミン類。ピリジン、2,3,4位のいずれかのメチル置換ピリジン、ベンゾピリジン、iso-ベンゾピリジン等のピリジン系化合物に代表されるヘテロ窒素原子1個を含む6員環芳香族複素環化合物類。ピリダジン、ピリミジン、ピラジン又はこれらのメチル置換体等に代表されるヘテロ窒素原子2個を含む6員環芳香族複素環化合物類。ピロール、2~3位置置換メチルピロール、iso-ピロール等に代表されるヘテロ窒素原子1個を含む5員環芳香族複素環化合物類。2-イミダゾリン、3-イミダゾリン、4-イミダゾリン、ピラゾール、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-メチル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール（イミダゾリンゾール）系化合物等に代表されるヘテロ窒素原子2個を含む5員環芳香族複素環化合物類が挙げられる。

【0023】前記例示する有機性化合物の中でも、好ましいのは $pK_b$ が6~10のもので、これに属する化合物はヘテロ窒素原子1個を含む6員環芳香族複素環化合物類又はヘテロ窒素原子2個を含む5員環芳香族複素環化合物類である（請求項4で提供）。更には $pK_b$ が6

～9のヘテロ窒素原子2個を含む5員環芳香族複素環化合物類である。

【0024】成形原液の調製は次のようにして好ましく行われる。まずPA酸溶液に対して、CB粉体を（対PA酸固形分で）約25～3重量%、好ましくは20～5重量%と該塩基性有機化合物を（対PA酸固形分で）

0.4～4.0重量%、好ましくは0.5～3.5重量%、更に好ましくは0.6～3.0重量%を同時に又は分割的に添加して均一混合分散する。ここで分割的添加は、予めPA酸溶液とCB粉体又はPA酸溶液と該塩基性有機化合物とを混合し、後から該塩基性有機化合物又はCB粉体を混合することである。いずれの場合の混合もまず羽根突き攪拌機によって予備混合し、これをボールミル攪拌機に移して、本格混合分散を行う、2段階混合法によるのがよい。この混合分散の際に、混合分散助剤として約0.1～0.3重量%（対固形分）の、例えばフッ素系界面活性剤を添加しても良い。尚、溶媒は、一般にPA酸の溶媒として知られているN-メチル-2-ピロリドン（NMPと略す）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が使用される。その使用量は溶解量、成形条件（特に溶液粘度）等を勘案して決められるが、一般には300～500重量%（対PA酸固形分）程度である。

【0025】調製された成形原液は、これを金属製円筒体内で回転しながら100～200℃で加熱して成形した後、別途280～450℃で加熱することで所望する半導電性PIフィルムを得ることができる。以下成形装置と共に詳細に説明する。

【0026】まず成形装置としては、次のような構造のものが好ましく例示できる。両端開口の金属ドラム（内面はエンドレスで、鏡面仕上げが成されている）が2本の回転ローラ上に（着脱自在に）載置される。該ドラムは、該ローラの回転によって間接回転する機構を採る。そして該ドラム内を加熱するための加熱源（例えば遠赤外線）が外側上部に設けられている。ここで該ローラ内にも加熱源が設けられ、該ドラムの補助的加熱を行う。そして、該ドラム内には左右動と挿脱自在機構を有してなる成形原液吐出用スリット状ノズルが設けられるが、このノズルにはスリット状吐出口を挟んで圧空供給用ノズルも合体して設けられている。これは成形原液を噴霧化して金属ドラムに供給するためである。ここで該ノズルの出口幅（スリット幅）は、約0.2～3mm、長さは約10～100mmと言ったところである。そして、少なくとも該ドラムの全体は排気ファンを持った筐体で囲まれるようになっていて、回転成形中に加熱蒸発される溶媒を速やかに系外に除去するようにされている。勿論、成形原液は一回で全面均一に供給されて、且つ所望するフィルム厚さが自由に得られるように、該原液の供給量と該ドラムの回転速度と該ノズルの左動又は右動の速度とが自動的に制御されるようにコンピューターが組

み込まれてもいる。

【0027】前記成形装置におけるスリットノズルが、金属ドラムの内右端の上位置に30～50mm程度離して配置されたならば、所定の回転速度、例えば4～6rad/s程度の低速度で回転を始める。そして、成形原液を該ノズルから噴霧状で右端から左端へ移動しつつ吐出して全周に塗布する。右端から左端への供給が終わったら直ちに噴射供給を停止し、該ノズルは一旦原位置に自動復帰させ、更に後退させて系外に出す。

【0028】次に回転し続けている金属ドラムを筐体で囲み、前記加熱源による加熱をスタートし、該ドラム内を所定温度に保つ。この加熱の開始と共に、前記筐体の排気ファンの稼働もスタートする。ここで加熱は100～200℃で行う。これはこの段階ではイミド化を抑制し溶媒の蒸発除去を主体に行い、（半導電性）PA酸管状フィルムに固化成形する為であるが、しかし若干のイミド化反応はあっても良い。その程度は20～30%程度までとするのが良い。寧ろこの程度のイミド化はあった方が、それはより優れた耐屈曲性の発現により有効に作用するようになるからである。ここでの回転・加熱が終了したら、加熱を停止し冷却して、該ドラム内のPA酸管状フィルムを剥離し取り出して本工程を終了する。

【0029】前記取得した半導電性PA酸フィルムは、別途工程として280～460℃に加熱して残存溶媒の実質的完全除去と共に、イミド化して目的の半導電PIフィルムに変えて全工程を終了する。ここで該フィルムの加熱に際しては、そのままで加熱しても良いが、別途設けられた中空管状金型（PA酸管状フィルムの内径よりも若干小さ目の外径）に嵌挿して、これを加熱する方法を採っても良い。特に該金型の使用は、この加熱によって収縮するものに好ましく、これは前記全芳香族ポリイミド系の中で、好ましく例示する一般式2に示す構造単位をもってなる場合である。

【0030】加熱温度は280～460℃で行うが、全芳香族ポリイミド系樹脂の種類によって次のように分けるのが良い。これは前記耐屈曲性と反復耐電圧性とがより高いレベルでもって付与され易いからである。例えば、全芳香族ポリイミド系樹脂の中で好ましく挙げる前記一般式1で示す全芳香族ポリイミドの場合では、280～330℃、望ましくは290～320℃で行い、前記一般式2で示す全芳香族ポリイミドの場合では、400～460℃、望ましくは420～450℃で行う。尚加熱は、熱風で行う方が溶媒の蒸発効率、イミド化効率の点からも望ましい。また前記加熱は一挙に行うのではなく、徐々にステップ的に昇温して行き、所定温度に達してその温度で一定時間加熱するのが良い。

【0031】前記例示する回転成形は、一般に行われる遠心成形、つまり遠心力が作用する高速回転下での成形とは異なり、実質的に遠心力の働かない低速回転下での成形法（無遠心成形）である。この方法は、遠心成形に



対して、半導電 P I フィルム中に分散する C B 粉体が  
(表面に多く偏在するようなことはなく) 均一分散状態  
をとるとか、より高濃度成形原液が使えるので、製造時  
間がより短縮されるとか、より大口径の無端管状フィル  
ムがより高精度でもって容易に製造する等の点で有利で  
ある。勿論、遠心成形も可能である。

【0032】前記の通り成形して得られた半導電 P I フ  
ィルムは、 $10^2 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 、耐屈曲性 400  
0 回以上、反復耐電圧性 1 桁以下の極めて優れた特性を  
有するので、より高性能部材として使用される。取り分  
けカラー複写機の紙搬送兼転写ベルトとか、中間転写用  
ベルトの部材としての使用が有効で、特に後者の使用  
は、前記従来のものに比較して大きく改善されより一層  
有効な部材となる(請求項 4)。尚、該フィルムがカラ  
ー複写機に使用される場合は、一般に使用されているカ  
ラー複写機の中で、蛇行防止手段を設けて組み込まれる  
が、それによって特に機構を変えるようなこともなく、  
一般に使用されている各機種の中で使用される。

#### 【0033】

【実施例】次に比較例と共に実施例によって更に詳述す  
る。尚、耐屈曲性、反復耐電圧性、表面抵抗率 ( $R_s$ )  
は次の通り測定した。

#### ●耐屈曲性(回数)

J I S-P 8 1 1 5 に準じた折曲げ試験機(株式会社東  
洋精機製作所製 M I T 耐揉疲労試験機)にて、サンプ  
ル幅 15 mm、加重 250 g の張架の下で、左右に各々  
135 度に曲げ、折れるまでの折り曲げ回数を測定し  
た。尚、5 サンプルに付き測定し、最小～最大を範囲で  
示した。

#### ●反復耐電圧性

図 1 (概略側面図) に示す測定装置を使う。該測定機  
は、幅 350 mm にカットしたサンプル 1 が回転ローラ  
R 1、R 2、R 3 に張架され、そして帯電器 2 と除電器  
3 とが表裏面に対峙して該サンプルに接触する状態で配  
置されている。そして該サンプルを所定速度で回転しつ  
つ該帯電器へ定電流が流れるように電圧 (D C) を表面  
層に向かって印加し、そして該サンプルを横断して裏面  
に流れる電流を除電器から(除電回路 4 を通して)除電  
するように構成されている。ここでの測定は、回転速度  
70 mm/s e c で該サンプルを回転しつつ、10 mA  
の定電流が流れるように 1 k V 前後の直流電圧を印加し  
て帯電し、それを除電することの連続反復を 48 時間継  
続する。48 時間時点で停止して、該サンプルの  $R_s$

(下記の通り) を測定する。本測定前の該サンプルの  $R_s$   
との差を比較する。

● $R_s$ ・・・サンプルに付き、三菱化学株式会社製の抵抗  
測定器“ハイレスタ I P・H R プローブ”を使って、そ  
の幅方向に等ピッチで 5 カ所と縦(周)方向に 8 カ所を  
全体に渡って測定し、各々平均して幅方向と縦(周)方  
向の測定値として示す。ここで各測定は 100 V 印加の

下、10 秒経過後に行う。

【0034】(実施例 1) (一般式 2 に対応)

まず成形原液を次の通り製造した。ビフェニルテトラカ  
ルボン酸二無水物と p-フェニレンジアミンとの当モル  
量を N-メチルピロリドン (NMP) 溶媒中、18~2  
0℃で重縮合反応させて、固形分濃度 14 重量%の P A  
酸溶液 4 k g を得た(溶液粘度は 1.6 Pa·s)。そ  
してこの 2 k g を採取して、これに 45.6 g の C B 粉  
体 ( $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ ) を添加し、まず羽根付きの攪拌  
機で予備的混合し、次にボールミルに移し換えて更に混  
合した。次に、この混合液に p K b = 6.3 の 2-フェ  
ニルイミダゾールを 2.83 g (該 P A 酸に対して 1 重  
量%) を添加し、羽根付きの攪拌機で攪拌しながら混合  
・溶解した。

【0035】次に前記得られた成形原液を用いて、次の  
条件で回転成形(無遠心力下)を行った。ここで使用し  
た成形装置と成形手順は、次の通りであった。

【0036】<成形装置>前記本文中の記載に基づく  
が、金属ドラム、スリット状ノズル(ヘッド)は次の大  
きさのものとした。

◎金属ドラム・・・内面鏡面仕上げ(クロムメッキ、 $R_z$   
= 0.6  $\mu\text{m}$ )、両端が開口した幅 500 mm、内径 2  
00 mm のステンレス製ドラム。

◎スリット状ノズル・・・吐出口幅 1.0 mm、長さ 70  
mm のノズル。

【0037】<成形手順>まず、前記ノズルを金属ドラ  
ム内右端に該ドラム面から 40 mm 離してセットした  
ら、4 rad/s の角速度でゆっくりと回転を始めた。  
この回転の 10 秒後に、左方向移動速度 4.0 mm/秒  
に制御された該ノズル(この速度は終始一定)から噴霧  
量 132 g/分で移動しつつ噴射を開始した。移動・噴  
射開始後 100 秒間経過したら、該ノズルからの噴射は  
停止し、直ちに原位置に復帰させると共に、一旦系外に  
取り出した。

【0038】次に前記回転速度を維持しつつ、金属ドラ  
ムを筐体で囲い加熱を開始した。加熱条件は、まず 70  
分間を要して 150℃(該ドラム内温度)まで昇温し、  
その温度で 90 分間加熱した。この加熱の間は、筐体  
に付設された排気ファンによって蒸発する有機溶媒は、積  
極的に系外に排出除去されている。該加熱が終了した  
ら、加熱を停止し常温に冷却し回転を停止した。これに  
より含有する NMP の 80% は除去され、自己支持性  
のある(半導電性) P A 酸無端管状フィルムに成形でき  
た。

【0039】そして前記 P A 酸無端管状フィルムを金属  
ドラムから剥がして、この両端を均等にトリミングして  
幅 400 mm とし、これを別設の中空円筒金属金型(外  
径 192 mm、幅 400 mm)に外嵌して、熱風乾燥機  
に投入し加熱した。ここでの加熱は、まず 100 分間要  
して除々に 450℃まで昇温し、その温度で 40 分間加

熱し、冷却して該金型から取り外した。得られたフィルムは、残存溶媒が数 ppm 以下の完全イミド化された半導電 P I フィルムであり、厚さ  $80 \pm 4 \mu\text{m}$ 、幅は  $400 \text{ mm}$ 、内径  $192 \text{ mm}$  であった。この両端を  $25 \text{ mm}$  ずつトリミングし、幅  $350 \text{ mm}$  に仕上げた。

【0040】前記トリミングした  $25 \text{ mm}$  幅のフィルムは  $15 \text{ mm}$  幅にカットし、耐屈曲性測定用サンプルと

例 No.	耐屈曲性 (回数)	反復耐電圧性(Rs)	
		測定前	測定後
実施例1	$4 \sim 5 \times 10^4$	$3 \sim 5 \times 10^{11}$	$3 \sim 5 \times 10^{11}$
実施例2	$5.5 \sim 7 \times 10^3$	$2 \sim 4 \times 10^{12}$	$8 \times 10^{11} \sim 1.5 \times 10^{12}$
比較例1	$4 \sim 7 \times 10^2$	$4 \sim 9 \times 10^{11}$	$6.0 \times 10^{10} \sim 1.5 \times 10^{11}$
比較例2	$1.5 \sim 2 \times 10^3$	$1 \sim 5 \times 10^{12}$	$1 \sim 3 \times 10^{11}$

【0042】（実施例2）（一般式1に対応）  
まずピフェニルテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミジフェニルエーテルとの当量を NMP 溶媒中、 $18 \sim 20^\circ\text{C}$  で重縮合反応させて、固形分濃度  $14 \text{ 重量\%}$  の P A 酸溶液  $4 \text{ kg}$  を得た（溶液粘度は  $1.6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）。そしてこの  $2 \text{ kg}$  を採取して、これに実施例1 同 C B 粉体を  $48.2 \text{ g}$  添加したら、まず羽根付きの攪拌機で予備的混合し、次にボールミルに移し換えて更に混合し、これに  $\text{pKb} = 8.3$  の 2-エチル-4-メチルイミダゾールを  $4.26 \text{ g}$  を添加して引き続き混合分散して、成形原液とした。

【0043】そして前記成形原液を用いて、次の条件で回転成形（無遠心力下）を行ない、相当する P A 酸無端管状フィルムに成形した。尚、ここでの成形装置と成形手順は、次の条件を除き他は実施例1と同じとした。内径  $280 \text{ mm}$  の金属ドラムを用い、該ドラムの角速度  $= 5 \text{ rad/s}$ 、噴霧量  $180 \text{ g/分}$ 、（該角速度下での）該ドラムの加熱は  $60 \text{ 分間}$  を要して  $160^\circ\text{C}$  まで昇温し、その温度で  $90 \text{ 分間}$  とした。

【0044】次に前記得られた P A 酸無端管状フィルムは、（金属ドラムから剥離せずに）、該ドラム付着のまま熱風乾燥機に投入して加熱した。ここでの加熱は、まず  $60 \text{ 分間}$  要して  $310^\circ\text{C}$  まで昇温し、その温度で  $60 \text{ 分間}$  加熱し、完全脱溶媒とイミド化を行った。冷却して該ドラムから剥離し、相当する半導電 P I フィルムを得た。該フィルムの厚さは  $90 \pm 5 \mu\text{m}$ 、幅は  $500 \text{ mm}$ 、内径  $279.5 \text{ mm}$  であり、この両端を  $75 \text{ mm}$  ずつトリミングし、幅  $350 \text{ mm}$  に仕上げた。

【0045】前記トリミングした  $75 \text{ mm}$  幅のフィルムは、 $15 \text{ mm}$  幅にカットして耐屈曲性測定用サンプルとし、幅  $350 \text{ mm}$  に仕上げたフィルムは、Rs と反復耐電圧性測定用サンプルとした。各測定結果は表1にまとめた。尚、Rs は幅方向に5カ所、縦（周）方向に10カ所測定し平均した値を記載した。

【0046】（比較例1）実施例1において、2-フェニルイミダゾールを使用しない以外は同一条件にてまず成形原液を製造し、引き続き回転成形を行い、最後に熱

し、幅  $350 \text{ mm}$  に仕上げたフィルムは、Rs と反復耐電圧性測定用サンプルとした。各測定結果は表1にまとめた。尚、Rs は幅方向に5カ所、縦（周）方向に10カ所測定し平均した値を記載した。

【0041】

【表1】

風加熱して残存溶媒除去とイミド化を行って、実施例1との比較用半導電 P I フィルムを得た。

【0047】前記得られた半導電 P I フィルムの厚さは  $80 \pm 8 \mu\text{m}$ 、幅は  $400 \text{ mm}$ 、内径は  $192 \text{ mm}$  であった。この両端を  $25 \text{ mm}$  ずつトリミングし、幅  $350 \text{ mm}$  に仕上げた。

【0048】前記トリミングした  $25 \text{ mm}$  幅のフィルムは  $15 \text{ mm}$  幅にカットし、耐屈曲性測定用サンプルとし、幅  $350 \text{ mm}$  に仕上げたフィルムは、Rs と反復耐電圧性測定用サンプルとした。各測定結果は表1にまとめた。尚、Rs は幅方向に5カ所、縦（周）方向に10カ所測定し平均した値を記載した。

【0049】（比較例2）実施例2において、2-エチル-4-メチルイミダゾールを使用しない以外は同一条件にてまず成形原液を製造し、引き続き回転成形を行い、最後に熱風加熱して残存溶媒除去とイミド化を行って、実施例2との比較用半導電 P I フィルムを得た。

【0050】前記得られた半導電 P I フィルムの厚さは、 $90 \pm 7 \mu\text{m}$ 、幅は  $500 \text{ mm}$ 、内径  $279.5 \text{ mm}$  であり、この両端を  $75 \text{ mm}$  ずつトリミングし、幅  $350 \text{ mm}$  に仕上げた。

【0051】前記トリミングした  $75 \text{ mm}$  幅のフィルムは、 $15 \text{ mm}$  幅にカットして耐屈曲性測定用サンプルとし、幅  $350 \text{ mm}$  に仕上げたフィルムは、Rs と反復耐電圧性測定用サンプルとした。各測定結果は表1にまとめた。尚、Rs は幅方向、縦（周）方向に各10カ所測定し平均した値を記載した。

【0052】

【発明の効果】本発明は前述の通り構成されているので、次のような効果を奏する。

【0053】耐屈曲性の格段に向上した半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルムが得られるようになった。

【0054】又、より安定した反復耐電圧性を有する半導電性全芳香族ポリイミド系管状フィルムも得られるようになった。

【0055】そして前記優れた特性は、特にベルト状で、且つ反復帯電と除電という使用形態に対してより一



層効果的なものになるが、取り分けカラー複写機の間  
転写用ベルトとしての使用は、極めて長寿命をもって、  
より安定した高画質像でもってカラー複写ができるよう  
になったことである。

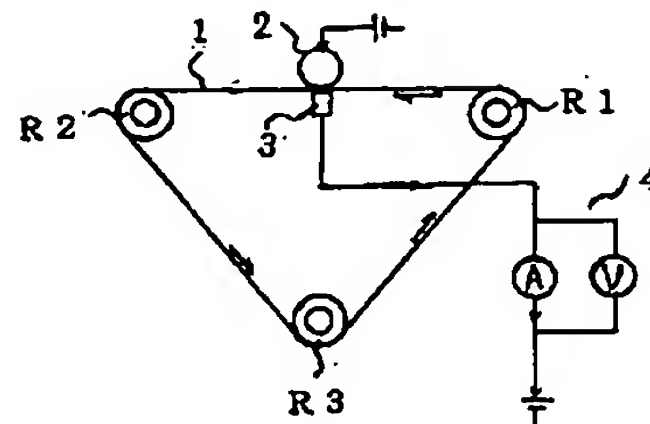
【図面の簡単な説明】

【図 1】 反復耐電圧性の測定装置を示す概略側面図。

【符号の説明】

- 1・・・反復耐電圧性測定用サンプル（ベルト）。  
2・・・帯電器。  
3・・・除電器。

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	Z 4 J 0 4 3
G 0 3 G 15/01	1 1 4	G 0 3 G 15/01	1 1 4 A
	15/16		15/16
// B 2 9 K 79:00		B 2 9 K 79:00	
B 2 9 L 23:00		B 2 9 L 23:00	

F タ-ム (参考) 2H030 BB42 BB53  
 2H200 FA09 FA16 JC04 JC15 JC16  
 JC17 MA02 MA11 MA14 MC18  
 4F071 AA60 AF14Y AF39Y AG28  
 AH16 BB02 BB06 BC01  
 4F205 AA40 AB18 AB19 AE03 AG08  
 AG16 AH33 AR07 AR20 GA01  
 GB01 GC04 GF03 GN01 GN13  
 GW06  
 4J002 CM041 DA036 EU027 EU037  
 EU047 EU117 EU137 GM01  
 4J043 PA02 QB26 SA06 SA47 SB01  
 TA22 TA71 TB01 UA121  
 UA122 UA131 UA132 UA262  
 UB011 UB121 UB281 UB301  
 ZB11